Studien über Gasreaktionen.

I. Katalytische Wirkung von Nickel und Nickeloxyd.
II. Das Ozon-Schwefligsäureanhydrid-Gleichgewicht.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

August Borchers

aus

Hamburg.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg i. B.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1911.

Dekan:

Geh. Hofrat Professor Dr. Himstedt.

Referent:

Professor Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben, Stuttgart.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543126_0070

I. Katalytische Wirkung von Nickel und Nickeloxyd.

1. Einleitung.

Wie bisher durch zahlreiche Untersuchungen festgestellt worden ist, beschränkt sich die Wirksamkeit eines jeden Katalyten auf bestimmte, ihm eigene Reaktionen; andererseits ist wieder bekannt, daß fast jeder feste Stoff ein Katalyt für Gasreaktionen ist. Schon aus dieser Mannigfaltigkeit scheint hervorzugehen, daß die Wirkungsweise der Katalyte keineswegs eine einheitliche ist. Eingehendere Studien über katalytische Prozesse verdanken wir Ipatiew, welcher auch darauf hinwies, daß besonders Nickel und seine Oxyde vor allen anderen Metallen, mit Ausnahme des Platins, eine große katalytische Wirksamkeit besitzen. Ipatiew fand*), daß z. B. Eisen und Mangan die Hydrogenisation und Dehydrogenisation der Aldehyde, Ketone und Alkohole hervorrufen, jedoch Wasserstoff an Benzol nicht anzulagern vermögen, daß dagegen die letzte Reaktion einen hervorragenden Katalyten im Nickel findet.

Am meisten vorgedrungen sind daher bislang die Untersuchungen Ipatiew's am Nickel und seinen Oxyden, doch ist auch hier das Beobachtungsmaterial

*) Journal für prakt. Chemie 77, 78. 513.

noch nicht ausreichend, um das Wesen der Katalyse vollständig aufzuklären. Um die Versuche der vorliegenden Arbeit verständnisvoller zu machen, wird es daher zweckmäßig sein, mit einigen Worten auf die bisherigen Versuche Ipatiew's und der daraus abgeleiteten Anschauungen einzugehen.

Oxydiert man metallisches Nickel bei höheren Temperaturen, so treten eine Reihe verschiedener Oxyde auf, unter denen wahrscheinlich Nickeloxydul das vorherrschende ist. Die gleiche wechselnde Zusammensetzung der Oxyde findet sich auch, wenn man etwa von reinem Nickeloxyd ausgeht und dieses zu katalytischen Zwecken benutzt. In der Mannigfaltigkeit der Oxydationsstufen ist daher wohl in erster Linie die Ursache für die gute katalytische Wirksamkeit der Nickeloxyde zu erblicken. Doch tritt noch eine weitere Erscheinung in den Vordergrund, nämlich die stetige Anwesenheit von Wasser in diesen Oxyden. Wasserfreies Nickeloxydul zieht begierig Wasser an und verliert diese Fähigkeit erst bei einer Temperatur von 500°. Ferner stellte Ipatiew fest, daß Nickel bei 300° durch feuchten Sauerstoff oxydiert wird, daß andererseits trockener Sauerstoff bei dieser Temperatur fast gar nicht einwirkt. Zweifellos spielt das Wasser bei diesen Prozessen der Katalyse eine wichtige Rolle.

Die Verwertung der Beobachtungsdaten führte Ipatiew zwar nicht zu dem Ziele, die Wirkungsweise des Nickels und seiner Oxyde als Katalysatoren aufzuklären, immerhin gelang es ihm insofern eine Erweiterung unserer Kenntnisse herbeizuführen, indem er nachwies, daß in der Anwesenheit der verschiedenen Nickeloxyde und des Metalles selbst und im leichten Übergang der einen Oxydationsstufe in eine andere innerhalb enger Temperaturgrenzen und ferner in der Anwesenheit von Wasser, selbst bei Temperaturen bis zu 500°, der Kern der katalytischen Wirkung zu suchen

ist. An anderer Stelle*) verwertet Ipatiew seine Beobachtungen zur Aufstellung einer neuen Theorie im allgemeinen. Entgegen der bekannten Ostwald'schen Anschauung, nach welcher ein Katalyt lediglich beschleunigend oder verzögernd auf eine an sich bereits eintretende Reaktion einzuwirken vermag, ohne selbst Umwandlungen zu erleiden, stellt Ipatiew die Ansicht auf, daß ein inniger Zusammenhang zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Katalysators besteht. Er bezeichnet einen Katalysator daher als einen Stoff, welcher befähigt ist, Wärmeenergie in chemische zu verwandeln.

Die experimentellen Arbeiten Ipatiew's behandeln durchweg die katalytische Einwirkung des Nickels und seiner Oxyde auf organische Substanzen.

Um die katalytische Wirkung des Nickels und seiner Oxyde auf Gasreaktionen zu untersuchen, wurden die folgenden Versuche über die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bei Gegenwart dieser Kontaktsubstanzen angestellt. Der hierbei benutzte Apparat war der im folgenden zu beschreibende:

2. Beschreibung des Apparates.

Das Knallgas, welches durch Katalyse zu Wasser vereinigt werden sollte, wurde im Elektrolysiergefäße entwickelt. Als Elektroden wurden zwei dünne Nickelbleche von 5×10 cm in $^1/_2$ cm Abstand benutzt, als Elektrolyt erwies sich eine stark verdünnte Natriumsulfatlösung als sehr geeignet. Die Elektrolyse wurde durch die Akkumulatorenbatterie des Laboratoriums mit 12 Volt Spannung bewirkt und konnte durch einen Widerstand reguliert werden. Durch eine mit konzentrierter Schwefel-

*) Journ. der russ. Phys. Chem. Ges. **40** 1—63. 1908. Referat: Zentralblatt **79** 482.

säure gefüllte Waschflasche und Chlorcalciumrohre, wurde das entwickelte Knallgas gut getrocknet. Als Reaktionsgefäß wurde ein Glasrohr benutzt, welches in einem elektrischen Widerstandsofen lag. Dieser bestand aus einem 30 cm langen Porzellanrohr von 2,0 cm Durchmesser. Die Heizung geschah durch einen um dieses Rohr gewickelten Nickeldraht, welcher, um Wärmeverlust nach außen zu vermeiden, in eine Mischung von Magnesia usta und Wasserglas eingebettet war. Als Stromquelle zum Betrieb des Ofens wurde die 220 Voltleitung benutzt. Durch eingeschaltete Ruhstrat- und Lampenwiderstände konnte die Temperatur, welche mit Hilfe eines geeichten Platiniridiumelementes und eines empfindlichen Galvanometers genau bestimmt werden konnte, leicht einreguliert werden. Das als Reaktionsgefäß dienende Glasrohr, welches die Kontaktsubstanz in einem Porzellanschiffchen enthielt, war an einem Ende durch einen durchbohrten Kautschukstopfen mit den Chlorcalciumrohren verbunden, am anderen Ende war es umgebogen und führte in eine kleine Waschflasche, in welcher sich das gebildete Wasser sammelte. Das unveränderte Knallgas wurde in einem Eudiometerrohr aufgefangen und gemessen.

3. Darstellung des Nickeloxydes und des metallischen Nickels.

Die Darstellung des als Katalysator dienenden Nickeloxydes und Nickels geschah in der folgenden Weise: Das Nickelhydroxyd wurde durch Ausfällen von Nickelsulfatlösung mit heißer Kalilauge dargestellt und mehrere Male mit heißem Wasser dekantiert. Es wurde dann auf der Nutsche abgesaugt, gut ausgewaschen und 5 Stunden bei 120° im Trockenschrank getrocknet.

Ein Teil des so dargestellten Nickeloxydes wurde bei der ersten Hälfte der Versuche direkt als Kataly-

sator benutzt. Bei einem anderen Teil wurde das Oxyd zu fein verfeiltem Nickelpulver bei verschiedenen Temperaturen reduziert. Die Reduktion wurde gleichfalls in dem vorher beschriebenen Nickeldrahtofen vorgenommen. Bei einem Teil der Versuche geschah die Reduktion mit Wasserstoff, welcher im Kippschen Apparat dargestellt worden war, bei anderen Versuchen mit elektrolytischem Wasserstoff, um zu untersuchen, ob ein Unterschied in der Wirksamkeit der beiden so dargestellten Nickelpulver festzustellen war.

4. Bestimmung der Reduktionstemperatur des Nickels.

Um die Reduktionstemperatur des Nickels festzustellen, wurden die folgenden Versuche angestellt. 0,1 g Nickeloxyd wurde in einem Porzellanschiffchen so ausgebreitet, daß es eine möglichst große Oberfläche besaß, und dann je 5 Stunden lang bei verschiedenen Temperaturen mit Wasserstoff behandelt.

Reduktions-temperatur	Zeit	Art der Reduktion
100°	5 Std.	nichts reduziert
125°	„	nur im heißesten Teil des Schiffchens schwache Reduktion
150°	„	Reduktion nicht ganz vollständig
200°	„	Reduktion vollständig.

Bei 100° fand also keine, bei 200° vollständige Reduktion von Nickeloxyd zu Nickel statt.

Das gebildete Nickel konnte daran erkannt werden, daß es vom Magneten angezogen wurde und beim Auflösen in konzentrierter Salpetersäure braune Dämpfe von Stickstoffdioxyd bildete. Außerdem konnte eine eingetretene Reduktion auch an einer Farbänderung leicht erkannt werden.

5. Ausführung der Versuche.

Die Versuche zur Bestimmung der katalytischen Wirkung des Nickeloxydes und des Nickelpulvers wurden nun in folgender Weise ausgeführt:

Der ganze Apparat wurde zunächst auf seine Dichtigkeit geprüft. Alsdann wurde der Ofen auf eine bestimmte Temperatur gebracht und auf dieser konstant gehalten. In 3 Versuchen wurde dann die durch die Elektrolyse gebildete Knallgasmenge bestimmt. Zu einer bestimmten Zeit wurde hierauf das Porzellanschiffchen mit der zu untersuchenden Kontaktsubstanz in den Ofen eingeführt, worauf das nicht zu Wasser vereinigte Knallgas nach gewissen Zeiträumen im Eudiometerrohr aufgefangen und gemessen wurde.

6. Messende Versuche mit Nickeloxyd als Katalyt.

Vorversuch zur Bestimmung der katalytischen Einwirkung der Wandungen des Glasrohres und des Porzellanschiffchens. Die Untersuchungen wurden bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen.

Versuchsdauer	Ofen	Knallgas
12^h 10—15	Zimmertemperatur	58,1
12^h 16—21	„	58,3
12^h 22—27	„	58,2
2^h 05—10	123°	58,2
2^h 11—16	„	58,2
2^h 17—22	„	58,3
3^h 05—10	223°	58,1
3^h 11—16	„	58,3
3^h 17—22	„	58,1
3^h 45—50	323°	58,2
3^h 51—56	„	58,15
3^h 57—4^h 02	„	58,3

Innerhalb der angewandten Versuchstemperaturen konnte also keine katalytische Wirkung der Glaswände, sowie des Porzellanschiffchens nachgewiesen werden.

Bei den nun folgenden Versuchen wurde Nickeloxyd als Katalysator verwandt. Die Menge des Katalyten, die Ofentemperatur, sowie die Durchleitungsgeschwindigkeit des Knallgases wurden in den einzelnen Versuchen variiert.

Versuch: 1 g Nickeloxyd als Katalyt 122°.

Versuchsdauer		Ofen	Knallgas	
25. VI. 08.	6^h 42—47	122°	36,6	
	6^h 48—53	„	36,7	ohne Katalyt
	6^h 54—59	„	36,5	Katalyt 6^h 59 eingeführt
	7^h 00—05	„	36,7	
	7^h 10—15	„	36,4	
	7^h 16—21	„	36,5	
	8^h 25—30	„	34,0	
	8^h 31—36	„	34,4	
	8^h 37—42	„	34,4	
26. VI. 08.	7^h 20—25	119°	32,2	
	7^h 26—31	„	32,4	
	7^h 32—37	„	32,4	
	9^h 15—21	120°	30,7	
	9^h 22—27	„	30,9	
	9^h 28—33	„	30,9	
	9^h 20—25	122°	29,8	
	9^h 26—31	„	29,7	
	9^h 32—37	„	29,7	
	11^h 16—21	„	28,4	
	11^h 22—27	„	28,4	
	11^h 28—33	„	28,3	
	12^h 13—18	121°	26,2	

	Versuchsdauer	Ofen	Knallgas	
	12h 19—24	121°	26,3	
	12h 25—30	„	26,3	
	1h 14—19	122°	25,2	
	1h 20—25	„	25,2	
	1h 26—31	„	25,2	
	2h 50—55	„	23,8	
	2h 56—3h 01	„	23,7	
	3h 02—07	„	23,6	
	3h 55—4h 00	„	23,5	Maximum erreicht in 20h 55', 9312,5 ccm Knallgas hinübergeleitet
	4h 01—06	„	23,6	
	4h 07—12	„	23,4	
	5h 05—10	123°	24,0	
	5h 11—16	„	24,2	
	5h 17—22	„	24,1	
	6h 40—45	122°	24,5	
	6h 47—52	„	24,5	
	6h 55—7h 00	„	24,4	
27. VI. 08.	8h 15—20	121°	27,7	
	8h 21—26	„	27,4	
	8h 30—35	„	27,5	
	11h 30—35	122°	28,2	
	11h 37—42	„	28,3	
	11h 45—50	„	28,2	
	2h 30—35	„	28,3	
	2h 37—42	„	28,2	
	2h 45—50	„	28,4	
	4h 00—05	123°	28,6	
	4h 06—11	„	28,4	
	4h 12—17	„	28,5	
	6h 30—35	122°	28,8	
	6h 37—42	„	28,9	
	6h 45—50	„	28,8	
28. VI. 08.	10h 28—33	„	34,7	

Versuchsdauer	Ofen	Knallgas
10^h 35—40	122°	34,6
10^h 41—46	„	34,8
1^h 30—35	121°	35,1
1^h 36—41	„	35,2
1^h 42—47	„	35,2
7^h 45—50	123°	35,9
7^h 51—56	„	35,0
7^h 57—8^h 02	„	35,9
29.VI.08. 10^h 20—25	122°	36,0
10^h 26—31	„	36,0
10^h 32—37	„	36,2
2^h 05—10	123°	36,0
2^h 11—16	„	36,2
2^h 17—22	„	36,0
7^h 30—35	122°	36,6
7^h 36—41	„	36,8
7^h 42—47	„	36,7

Der vorstehende Versuch zeigte, daß durch 1 g Nickeloxyd als Katalyt bei 122° die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Sauerstoff und Wasserstoff in meßbarer Weise beschleunigt wurde. Die katalytische Kraft des Nickeloxyds nahm zunächst langsam zu, erreicht nach etwa 21 Stunden ein Maximum (23,5) und sank dann langsam auf 0 zurück.

Nach dem Versuch zeigte das Nickeloxyd auf der Oberfläche eine Farbänderung. Ein geringer Teil des Nickeloxydes war zu metallischem Nickel reduziert worden. Der Nachweis des Nickels wurde dadurch erbracht, daß das Pulver vom Magneten angezogen wurde und mit konzentrierter Salpetersäure braune Dämpfe bildete.

Versuch: 1 g Nickeloxyd 221°.

Versuchsdauer	Ofen	Knallgas	
8^h 45—50	221°	58,3	
8^h 52—57	„	58,2	ohne Katalyt
8^h 58—9^h 03	„	58,2	Katalyt 9^h 42 eingeführt
9^h 44—49	„	7,9	
9^h 50—55	„	0,1	
9^h 55—10^h 00	„	—	Vollständige Vereinigung erreicht in 11' 127,6 ccm hinübergeleitet

Bei 221° vereinigte 1 g Nickeloxyd als Katalysator sämtliches Knallgas zu Wasser, im nächsten Versuch wird aber die Menge des Katalyten auf 0,1 g verringert.

Versuch: 0,1 g Nickeloxyd 222°.

Versuchsdauer	Ofen	Knallgas	
10^h 30—35	222°	58,2	
10^h 41—46	„	58,3	ohne Katalyt
10^h 48—53	„	58,2	
11^h 45—50	„	45,2	Katalyt 11^h 43 eingeführt
11^h 55—60	„	31,0	
12^h 05—10	„	6,4	
12^h 11—16	„	1,1	
12^h 17—22	„	1,0	
12^h 23—28	„	—	Vollständige Vereinigung erreicht in 38' 640,8 ccm hinübergeleitet

Dieser Versuch zeigte, daß die katalytische Wirkung unabhängig von der Menge des angewandten Katalyten ist, da mit 0,1 g Katalyt etwa dieselbe Wirkung wie mit der 10fachen Menge im vorhergehenden Versuch erzielt wurde. Im folgenden Versuch wird die Durchleitungsgeschwindigkeit auf 29,5 ccm pro Minute erhöht.

Versuch: 0,1 g Nickeloxyd 222° Durchleitungsgeschwindigkeit erhöht.

Versuchsdauer	Ofen	Knallgas	
7. VII. 08. 1h 40—43	222°	88,5	
1h 45—48	„	88,7	ohne Katalyt
1h 50—53	„	88,6	Katalyt 2h 01 eingeführt
2h 10—13	„	73,0	
2h 15—18	„	6,0	
2h 20—23	„	3,9	
2h 25—28	„	3,7	
2h 30—33	„	3,3	
2h 35—38	„	2,95	
2h 40—43	„	2,90	
2h 45—48	„	2,95	
2h 50—53	„	2,5	Maximum in 40′ erreicht, 1180 ccm hinübergeleitet
2h 55—58	„	2,6	
3h 00—03	„	2,5	
3h 05—08	„	2,6	
3h 10—13	„	2,65	
3h 20—23	„	2,8	
3h 30—33	„	3,0	
3h 40—43	„	2,6	
3h 50—53	223°	2,0	
4h 00—03	222°	2,1	
5h 00—03	„	2,4	
5h 10—13	„	2,6	
6h 05—08	221°	3,2	
6h 15—18	222°	3,2	

Die eingeschaltete Waschflasche vor dem Chlorcalciumrohr wurde 6h 19, da sie zerbrach, durch eine andere ersetzt, hierdurch trat Luft an den Katalyten, wodurch dieser vergiftet wurde. Im weiteren Verlaufe des Versuches zeigte sich bald wieder die frühere Wirksamkeit des Katalyten.

	Versuchsdauer	Ofen	Knallgas
	6h 25—28	222°	23,2
	6h 35—38	223°	21,4
	6h 45—48	„	14,6
	6h 55—58	„	12,8
	7h 05—08	222°	11,4
	8h 10—13	„	7,8
	8h 20—23	„	7,75
8. VII. 08.	7h 15—18	„	8,4
	7h 20—23	„	8,5
	7h 30—33	„	8,7
	7h 40—43	„	8,7
	7h 50—53	„	8,9
	8h 00—03	„	8,95
	8h 30—35	„	9,0
	9h 00—03	„	9,2
	9h 30—33	„	9,35
	10h 00—03	221°	9,35
	10h 30—33	222°	9,40
	11h 00—03	„	9,40
	11h 30—33	„	9,55
	12h 00—03	„	10,3
	1h 30—33	„	10,35
	2h 00—03	„	10,5
	3h 00—03	221°	10,7
	4h 00—03	„	10,2
	5h 00—03	„	10,3
	6h 00—03	222°	10,4
9. VII. 08.	9h 40—43	„	11,4
	10h 00—03	„	11,4
	10h 15—18	„	11,5
	10h 30—33	„	11,5
	11h 00—03	„	11,53
	1h 30—33	„	11,6

Versuchsdauer	Ofen	Knallgas
2^h 00—03	222°	11,62
5^h 30—33	„	12,2
6^h 00—03	„	12,2
6^h 30—33	„	12,3
7^h 30—33	„	14,85
8^h 00—03	„	14,85
8^h 30—33	„	14,87
9^h 00—03	„	14,9
9^h 30—33	223°	14,9
10^h 00—03	„	14,95
10^h 30—33	222°	14,97
11^h 00—03	„	14,97
11^h 30—33	„	15,0
12^h 00—03	„	15,0
3^h 00—03	221°	15,1
6^h 00—03	222°	15,13
11. VII. 08. 9^h 00—03	„	15,15
12^h 00—03	„	15,15
3^h 00—03	„	15,15
12. VII. 08. 7^h 15—18	„	15,2
9^h 00—03	„	15,2

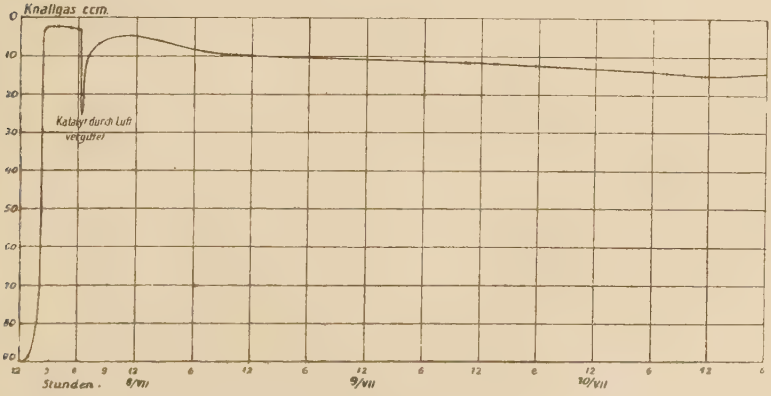

Fig. 1.

Im vorstehenden Versuch wurde die Abhängigkeit von der Durchleitungsgeschwindigkeit gezeigt, es wurde nicht, wie beim vorhergehenden Versuch, sämtliches Knallgas zu Wasser vereinigt. Wie aus der umstehenden Kurve zu ersehen ist, erreichte die katalytische Kraft im Anfang sehr schnell ein Maximum. Genaueres über den Verlauf der Kurve im Anfang läßt sich jedoch aus dieser Bestimmung nicht entnehmen.*) Durch die nun folgenden beiden Versuche sollte daher der Kurvenanstieg genauer festgestellt werden.

Versuch: 0,1 g Nickeloxyd 222°.

Versuchsdauer	Ofen	Knallgas	
9^h 30—33	222°	81,9	ohne Katalyt
9^h 35—38	„	81,9	ohne Katalyt
9^h 40—43	„	82,0	Katalyt 11^h 02 eingeführt
11^h 03—06	220°	78,3	
11^h 07—10	222°	76,6	
11^h 11—14	„	72,8	
11^h 15—18	„	66,6	
11^h 19—22	„	19,8	Maximum in 20′ erreicht, 546,0 ccm hinübergeleitet
11^h 23—26	„	7,2	
11^h 27—30	„	7,6	
11^h 35—38	„	7,9	

*) Da am Anfang des Versuches zu wenig Ablesungen vorgenommen wurden.

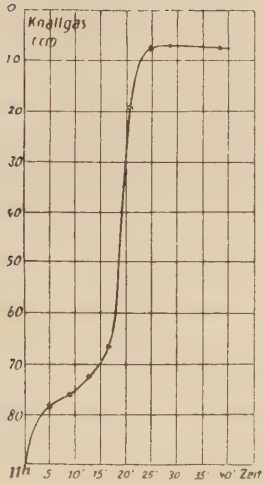

Fig. 2.

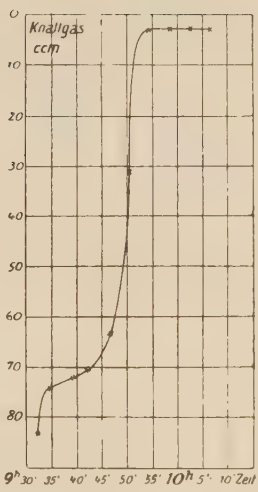

Fig. 3.

Versuch: 0,3 g Nickeloxyd 222°.

Versuchsdauer	Ofen	Knallgas	
9h 05—08	222°	83,3	
9h 10—13	„	83,4	ohne Katalyt
9h 15—18	„	83,4	Katalyt 9h 32 eingeführt
9h 33—36	220°	74,4	
9h 37—40	221°	72,2	
9h 41—44	222°	70,5	
9h 45—48	„	63,3	
9h 49—52	„	31,1	
9h 53—56	„	2,8	Maximum in 20' erreicht, 556,0 ccm hinübergeleitet
9h 57—60	„	3,0	
10h 01—04	„	2,8	
10h 05—08	„	2,9	

Wie aus den vorstehenden Tabellen und den beiden Zeichnungen zu ersehen ist, nehmen die Kurven im Anfang einen eigentümlichen Verlauf. In den ersten

5 Minuten nimmt die katalytische Kraft anscheinend regelmäßig zu, in den nächsten 10 Minuten findet nur eine schwache Zunahme statt, um dann später plötzlich zum Maximum emporzuschnellen. Als Erklärung dieser eigentümlichen Erscheinung kann hier vielleicht folgendes angeführt werden: In den ersten 5 Minuten findet die Erwärmung des Katalyten statt, die katalytische Kraft nimmt daher regelmäßig zu. Der Knick im Kurvenanstieg ist wahrscheinlich durch eine Umwandlung, welche mit dem Katalyten vor sich geht, bedingt. Ist dann diese Umwandlung vollzogen, so erreicht der Katalyt schnell das Maximum seiner Wirksamkeit. Nach Beendigung aller Versuche zeigte sich dann auch, daß ein Teil des Nickeloxyds zu metallischem Nickel reduziert worden war; es ist daher wahrscheinlich, daß diese Reduktion den eigenartigen Verlauf der Kurve bedingt.

Durch die vorhergehenden Versuchsresultate war es wichtig, einmal festzustellen, welche Unterschiede bei langsamer und bei plötzlicher Erwärmung des Katalyten sich herausstellen würden. Es wurde daher beim ersten Versuch der Katalyt in den kalten Ofen eingeführt und mit diesem erwärmt, während er beim zweiten Versuch in den heißen Ofen gebracht und somit plötzlich erwärmt wurde.

Versuch: 0,1 g Nickeloxyd 222°. Langsame Erwärmung des Katalyten.

Versuchsdauer	Ofen	Knallgas	
7^h 10—13	19,5°	70,6	
7^h 14—17	22,5°	70,5	ohne Katalyt
7^h 20—25	22,5°	70,6	Katalyt 8^h 35 eingeführt und zugleich Ofen eingeschaltet
8^h 45—48	54,0°	68,1	
8^h 55—58	118,0°	67,4	

Versuchsdauer	Ofen	Knallgas	
9h 05—08	155,0°	62,8	
9h 12—15	170,5°	53,2	
9h 17—20	205,0°	49,8	
9h 21—24	221,0°	46,2	
9h 25—28	222,0°	36,6	
9h 29—32	„	7,2	
9h 33—36	„	4,3	Maximum in 48′ erreicht, 1128,0 ccm hinübergeleitet
9h 37—40	„	4,5	
9h 41—44	„	4,3	

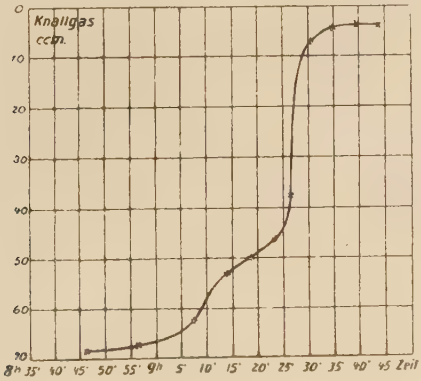

Fig. 4.

Versuch: 0,1 g Nickeloxyd 222°. Plötzliche Erwärmung.

Versuchsdauer	Ofen	Knallgas	
9h 03—06	222°	70,1	
9h 07—10	„	70,1	ohne Katalyt
9h 12—15	„	70,1	Katalyt 9h 25 eingeführt
9h 26—29	„	68,5	
9h 30—33	„	65,2	

Versuchsdauer	Ofen	Knallgas	
9^h 34—37	222°	60,0	
9^h 38—41	„	55,1	
9^h 42—45	„	17,1	
9^h 46—49	„	9,1	
9^h 50—53	„	3,4	
9^h 54—57	„	2,2	Maximum in 28′ erreicht, 655,2 ccm hinübergeleitet
9^h 58—10^h 01	„	2,3	
10^h 02—05	„	2,2	

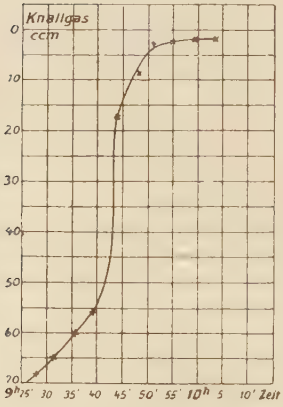

Fig. 5.

Die Art der Erwärmung des Katalyten, ob langsam oder schnell, hat also auf die Wirksamkeit desselben keinen großen Einfluß. Auch bei der langsamen Erwärmung ist der charakteristische Knick in der Kurve zu erkennen, wenngleich er in diesem Falle nicht so ausgeprägt ist. Bei langsamer Erwärmung wird wohl die leichte Reduktion nicht so schnell vor sich gehen als bei plötzlicher Erwärmung.

Die weiteren Versuche wurden mit metallischem Nickel als Katalysator angestellt. Das Nickelpulver wurde durch Reduktion des Nickeloxyds bei verschiedenen Temperaturen in schon früher geschilderter Weise (s. S. 9) gewonnen.

7. Versuche zur Katalyse mit metallischem Nickel.

Versuch 1: 0,1 g Nickelhydroxyd wurden 5 Stunden lang bei 150° reduziert, und dann in der gleichen Weise wie das Oxyd zur Katalyse des Knallgases benutzt.

Dauer	Ofen	Knallgas	
8^h 50—53	222°	50,2	
8^h 54—57	„	50,2	ohne Katalyt
8^h 58—9^h 01	„	50,2	Katalyt 9^h 10 eingeführt
9^h 10—14	„	42,4	
9^h 15—18	„	35,8	
9^h 19—22	„	34,2	
9^h 23—26	„	33,4	
9^h 27—30	„	33,0	
9^h 31—34	„	32,9	
9^h 35—38	„	32,8	Maximum der Vereinigung in 35' erreicht, 584,5 ccm hinübergeleitet
9^h 39—42	„	32,8	
9^h 43—46	„	32,9	
9^h 47—50	„	32,9	
9^h 51—54	„	32,9	

Das Nickelpulver, welches bei 150° reduziert worden war, zeigte eine schwache katalytische Wirkung. Das Maximum der Vereinigung 32,8 wurde in 38 Minuten erreicht, eine vollständige Vereinigung des Knallgases fand nicht statt.

Versuch 2: 0,1 g Nickelhydroxyd 5 Stunden lang bei 200° mit gewöhnlichem Wasserstoff reduziert.

Dauer	Ofen	Knallgas	
8^h 12—15	222°	49,2	
8^h 16—19	„	49,1	ohne Katalyt
8^h 20—23	„	49,2	Katalyt 8^h 31 eingeführt
8^h 32—35	„	16,6	
8^h 36—39	„	4,8	Maximum der Vereinigung in 4' erreicht, 65,6 ccm hinübergeleitet
8^h 40—43	„	4,8	
8^h 44—47	„	4,9	
8^h 48—51	„	4,8	
8^h 52—55	„	4,8	

Das Nickelpulver, welches bei 200° reduziert worden war, zeigte sich schon bedeutend wirksamer. Das Maximum 4,8 wurde in 8 Minuten erreicht.

Versuch 3: 0,1 g Nickelhydroxyd 5 Stunden lang bei 300° mit gewöhnlichem Wasserstoff reduziert.

Dauer	Ofen	Knallgas	
7h 50—53	222°	50,3	
7h 54—57	„	50,4	ohne Katalyt
8h 02—05	„	50,4	Katalyt 8h 13 eingeführt
8h 14—17	„	24,8	
8h 18—21	„	7,9	
8h 22—25	„	7,1	
8h 26—29	„	6,2	
8h 30—33	„	4,9	
8h 34—37	„	4,5	
8h 38—41	„	2,5	
8h 42—45	„	2,2	
8h 46—49	„	1,8	
8h 50—53	„	0,5	
8h 54—57	„	—	Punkt der vollständigen Vereinigung in 40′ erreicht, 668 ccm hinübergeleitet
8h 58—9h 01	„	—	

Das bei 300° reduzierte Nickelpulver zeigte sich sehr wirksam. Nach 40 Minuten wurde das gesamte Knallgas zu Wasser vereinigt.

Versuch 4: 0,1 g Nickelhydroxyd 5 Stunden bei 300° mit elektrolytischem Wasserstoff reduziert.

Dauer	Ofen	Knallgas	
10^h 03—06	222°	50,1	ohne Katalyt
10^h 07—10	„	50,1	
10^h 11—14	„	50,2	
10^h 17—20	„	42,0	Katalyt 10^h 16 eingeführt
10^h 21—24	„	3,6	
10^h 25—28	„	—	Punkt der vollständigen Vereinigung nach 8' erreicht, 133,6 ccm hinübergeleitet
10^h 29—32	„	—	

Das Nickelpulver, welches bei 300° mit elektrolytischem Wasserstoff reduziert wurde, zeigte sich äußerst wirksam. Schon nach 7 Minuten wurde das gesamte Knallgas zu Wasser vereinigt.

Versuch 5: 0,1 g Nickelhydroxyd 5 Stunden bei 400° mit elektrolytischem Wasserstoff reduziert.

Dauer	Ofen	Knallgas	
7^h 50—53	222°	50,1	ohne Katalyt
7^h 55—58	„	50,1	
8^h 02—05	„	50,2	
8^h 28—31	„	46,4	Katalyt 8^h 27 eingeführt
8^h 32—35	„	33,3	
8^h 36—39	„	7,2	
8^h 40—43	„	—	Punkt der vollständigen Vereinigung in 12' erreicht, 200,4 ccm hinübergeleitet
8^h 44—47	„	—	

Auch das bei 400° reduzierte Nickelpulver zeigte sich noch sehr wirksam. Nach 13 Minuten wurde das gesamte Knallgas zu Wasser vereinigt.

Versuch 6: 0,1 g Nickelhydroxyd 5 Stunden lang bei 500° mit elektrolytischem Wasserstoff reduziert.

Dauer	Ofen	Knallgas	
8^h 20—23	222°	50,1	
8^h 25—28	„	50,1	ohne Katalyt
8^h 30—33	„	50,1	Katalyt 8^h 52 eingeführt
8^h 53—56	„	48,4	
8^h 57—60	„	47,4	
9^h 01—04	„	42,9	
9^h 05—08	221°	40,0	
9^h 09—12	222°	39,2	
9^h 13—15	„	38,2	
9^h 16—19	„	25,0	
9^h 20—23	„	14,3	
9^h 24—27	„	—	Punkt der vollständigen Vereinigung in 31′ erreicht, 517,7 ccm hinübergeleitet

Das bei 500° reduzierte Nickel zeigt schon eine schwächere katalytische Wirkung. Der Punkt der vollständigen Vereinigung wurde erst nach 32 Minuten erreicht.

Versuch 7: 0,1 g Nickelhydroxyd 5 Stunden bei 500° mit gewöhnlichem Wasserstoff reduziert.

Dauer	Ofen	Knallgas	
3^h 03—06	222°	50,1	
3^h 07—10	„	50,1	ohne Katalyt
3^h 11—14	„	50,1	Katalyt 3^h 29 eingeführt
3^h 30—33	„	43,8	
3^h 34—37	„	35,9	
3^h 38—41	„	28,7	
3^h 42—45	221°	24,3	
3^h 46—49	222°	19,5	
3^h 50—53	„	13,2	

Dauer	Ofen	Knallgas	
3^h 54—57	222°	9,8	
3^h 58—4^h 01	„	6,5	
4^h 02—05	„	3,7	
4^k 06—09	„	2,6	Maximum der Vereinigung in 36′ erreicht. 601,2 ccm hinübergeleitet
4^h 10—13	„	2,7	
4^h 14—17	„	2,6	
4^h 18—21	„	2,6	
4^h 22—25	„	2,7	
4^h 26—29	„	2,6	
4^h 30—33	„	2,6	
4^h 34—37	„	2,6	

Das mit gewöhnlichem Wasserstoff bei 500° reduzierte Nickelpulver zeigte sich weniger wirksam. Das Maximum der Vereinigung 2,6 wurde nach 36 Minuten erreicht. Vollständige Vereinigung fand nicht statt.

Versuch 8: 0,1 g Kahlbaumsches Nickelpulver.

Dauer	Ofen	Knallgas	
8^h 38—41	222°	50,1	ohne Katalyt
8^h 43—46	„	50,1	
8^h 47—50	„	50,1	Katalyt 9^h 58 eingeführt
9^h 59—10^h 02	„	50,1	
10^h 03—06	221°	50,1	
10^h 07—10	„	50,1	
10^h 11—14	„	50,2	
10^h 15—18	„	49,8	
10^h 19—22	„	49,6	
10^h 23—25	222°	49,7	
10^h 27—30	„	49,5	
10^h 31—34	„	49,6	
10^h 35—38	„	49,3	

Dauer	Ofen	Knallgas
10^h 39—42	221°	49,4
10^h 43—46	222°	49,5
10^h 47—50	„	49,5
10^h 51—54	„	49,5
10^h 55—58	„	49,4

Dieses Kahlbaumsche Nickelpulver zeigte sich für die Katalyse von Knallgas ungeeignet, da nur eine verschwindend kleine Menge Knallgas zu Wasser vereinigt wurde.

Versuch 9: 0,1 g Kahlbaumsches Nickelpulver wurden 5 Stunden bei 250° reduziert und erst dann zur Katalyse benutzt.

Dauer	Ofen	Knallgas	
8^h 15—18	222°	50,2	
8^h 20—23	„	50,2	ohne Katalyt
8^h 26—29	„	50,2	Katalyt 8^h 47 eingeführt
8^h 48—51	„	50,2	
8^h 52—55	„	49,6	
8^h 56—59	„	49,4	
9^h 00—03	„	49,2	
9^h 04—07	„	49,3	
9^h 08—11	„	49,4	
9^h 12—15	„	49,4	
9^h 16—19	„	49,3	
9^h 20—23	„	49,2	
9^h 24—27	„	49,2	
9^h 28—31	„	49,3	
9^h 32—35	„	49,2	
9^h 36—39	„	49,3	
9^h 40—43	„	49,2	
9^h 44—47	„	49,2	

Auch nach der Behandlung mit Wasserstoff bei 250° erwies sich dieses Nickelpulver nicht als sehr wirksam.

Versuch 10: 0,1 g Nickelpulver, das uns von Herrn Prof. Meigen freundlichst überlassen wurde. Diese Sorte hatte sich in technischen Betrieben zur Hydrogenisation gut bewährt.

Dauer	Ofen	Knallgas	
7^h 55—58	222°	49,6	ohne Katalyt
8^h 00—03	„	49,7	
8^h 05—08	„	49,6	
8^h 18—21	„	49,7	
8^h 22—25	„	49,6	
8^h 26—29	„	49,6	
8^h 30—33	„	49,5	
8^h 34—37	„	49,3	
8^h 38—41	„	49,3	
8^h 42—45	„	49,2	
8^h 46—49	„	49,3	

Auch dieses Nickelpulver, welches besonders zur Reduktion organischer Substanzen verwandt wurde, zeigte nur eine äußerst geringe katalytische Wirkung.

8. Versuche zur Katalyse im elektrischen Felde.

Um die katalytische Wirkung des elektrischen Feldes auf die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff untersuchen zu können, wurden die folgenden Veränderungen am Apparat vorgenommen. Als Reaktionsgefäß wurde ein Nickelrohr von 1,7 cm lichter Weite benutzt, welches in der gleichen Weise wie früher das Glasrohr im elektrischen Ofen erhitzt wurde. Im Innern dieses Nickelrohres war das Platiniridiumthermoelement

straff ausgespannt, sodaß keine Berührung zwischen Element und Nickelrohr stattfinden konnte. Röhre und Element konnten auf verschiedene Potentiale aufgeladen werden, sodaß zwischen beiden Elektrizitätsleitung durch Elektronen stattfinden konnte. Die Versuche mögen hier beschrieben werden, trotzdem sie ein negatives Resultat ergaben.

Versuch um festzustellen, ob Nickelröhre und Thermoelement bei 200° katalytisch wirken.

Versuchsdauer	Ofen	Knallgas
5^h 30—33	222°	36,6
5^h 34—37	„	36,6
5^h 38—41	„	36,6
6^h 20—23	„	36,5
6^h 24—27	„	36,6
6^h 28—31	„	36,5

Der Versuch zeigt also, daß die Nickelröhre und das Element bei 200° gar keine oder eine nicht meßbare katalytische Kraft ausüben.

Versuch: Röhre 12 Volt. Element an Erde.

Versuchsdauer	Ofen	Knallgas	
10^h 10—12	222°	36,6	
10^h 13—15	„	36,7	
10^h 16—18	„	36,6	
10^h 32—34	„	36,7	
10^h 35—37	„	36,6	Röhre auf 12 Volt Element an Erde
10^h 38—40	„	36,6	
10^h 43—45	„	36,6	
10^h 47—49	„	36,5	Element auf 12 Volt Röhre an Erde
10^h 50—52	„	36,7	

Bei 12 Volt Potentialdifferenz ließ sich also keine katalytische Wirkung nachweisen.

Versuch: Röhre 220 Volt. Element an Erde.

Versuchsdauer	Ofen	Knallgas	
11 h 00—03	222°	7,40	
11 h 04—07	„	7,38	
11 h 08—11	„	7,40	
11 h 40—43	„	7,40	Röhre auf 220 Volt Element an Erde
11 h 50—53	„	7,39	
12 h 00—03	„	7,40	
12 h 10—13	„	7,41	Röhre an Erde Element auf 220 Volt
12 h 14—17	„	7,39	
12 h 18—21	„	7,40	

Bei den angewandten Potentialdifferenzen ließ sich also trotz sehr geringer Durchleitungsgeschwindigkeit keine Beschleunigung der Reaktion durch Elektronen nachweisen.

9. Theorie der Nickelreduktion.

Befindet sich Nickeloxyd in einer indifferenten Atmosphäre, so wird es sich solange in Nickel und Sauerstoff dissoziieren, bis der gasförmige Sauerstoff den der betreffenden Temperatur entsprechenden Partialdruck angenommen hat. Es herrscht dann in dem System Ni, NiO, O_2 Gleichgewicht. Da in der Reaktionsgleichung $2\,NiO = 2\,Ni + O_2 + Q$ der Wert Q innerhalb der in Betracht kommenden Temperaturen positiv ist, muß der Partialdruck des Sauerstoffs mit der Temperatur ansteigen.

Leitet man über das eben besprochene Gleichgewicht Wasserstoff, so tritt unter allen Umständen eine Bildung von Wasserdampf ein. Durch fortgesetztes

Überleiten muß es daher theoretisch möglich sein, das gesamte Nickeloxyd zu reduzieren. In meßbarem Betrage tritt diese Reduktion, wie die Versuche zeigen, erst bei höherer Temperatur ein.

Für den Mechanismus der Reaktion kann man zwei Erklärungsweisen finden, die möglichenfalls beide nebeneinander Gültigkeit besitzen. 1. Der Wasserstoff kann zunächst direkt reduzierend auf das feste NiO einwirken. 2. Der Wasserstoff vereinigt sich mit dem gasförmigen Sauerstoff, welcher dem Gleichgewicht angehört. Von dieser zweiten Reaktion ist nicht anzunehmen, daß sie ohne Katalyse in erheblichem Maße stattfinden wird. Es wird daher wahrscheinlich Nickel die Rolle des Katalyten übernehmen.

Leitet man Knallgas über das System, so wird bei der angewandten Versuchstemperatur (222°) der Sauerstoffdruck des unvereinigten Knallgases denjenigen des Nickeloxyds bei weitem übertreffen. Es kann also keine Reduktion des Nickeloxydes stattfinden, solange das Knallgas als solches bestehen bleibt. Aus den Versuchen geht hervor, daß sich oberflächlich Nickel gebildet hat; es muß daher an der Oberfläche des Nickeloxydes eine weitgehende Vereinigung des Knallgases stattgefunden haben. Der dabei übrigbleibende Sauerstoff muß einen geringeren Druck besitzen als der Partialdruck des Sauerstoffs im Nickeloxyd.

10. Zusammenfassung der Resultate.

Es wurden in dieser Arbeit zum ersten Male Versuche angestellt über die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Knallgas bei Gegenwart von Nickeloxyd bezw. Nickel als Katalyt. Die Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen angestellt; als Versuchstemperatur für die definitiven Versuche wurde 220° gewählt, da sich herausstellte, daß bei tieferen Tempera-

turen eine Vereinigung der Gase zu Wasser nur in geringem Maße stattfand. Ferner wurde bei den einzelnen Versuchen die Menge der Kontaktsubstanz, sowie die Durchleitungsgeschwindigkeit des Knallgases in weitgehendem Maße verändert. Die Menge des Katalyten hat auf den Grad der Reaktionsbeschleunigung anscheinend keinen großen Einfluß, die Beschleunigung tritt wahrscheinlich ein, da mit der Vergrößerung der Menge auch eine Vergrößerung der Oberfläche stattfindet.

Die Vereinigung zu Wasser fand bei allen Versuchen erst nach längerem Durchleiten der Gase statt. Trägt man die in gewissen Zeitabständen in gleicher Zeit gemessene, nicht vereinigte Knallgasmenge als Ordinate und die Zeit als Abszisse in ein Koordinatensystem ein, so ergeben sich bei allen Versuchen mit Nickeloxyd als Katalysator Kurven, welche übereinstimmend einen eigenartigen Verlauf aufweisen (siehe Kurven). Aus dem Verlauf der Kurven ersieht man, daß anfangs nur eine geringe Vereinigung stattfindet, welche jedoch mit der Zeit anwächst. Nach Verlauf einer gewissen Zeit, welche bei geringerer Durchleitungsgeschwindigkeit naturgemäß schneller erreicht wurde als bei stärkerer, tritt ein plötzliches Ansteigen der Vereinigung ein. Es wird hierbei ein Maximum erreicht, welches bei einer Durchleitungsgeschwindigkeit von 11,6 ccm pro Minute 100 % erreichte, bei größerer Durchleitungsgeschwindigkeit entsprechend geringer wurde. War das Maximum erreicht, so blieb es lange Zeit auf gleicher Höhe bestehen, erst nach Stunden trat ein langsames Abklingen ein. Der eigenartige Kurvenanstieg ist vielleicht geeignet, eine Erklärung zu den von Ipatiew ausgesprochenen Vermutungen (siehe Einleitung) zu bilden, daß nämlich der Gegenwart von Wasser bei der Katalyse eine wichtige Rolle zukommt.

Im Sinne der Ipatiew'schen Anschauungen hätte man sich zu denken, daß zunächst das Nickeloxyd sich allmählich mit Wasser sättigt und erst dann seine volle Wirksamkeit entfaltet. Möglichenfalls treten hierbei chemische Veränderungen des Nickeloxydes unter Bildung anderer Oxydationsstufen ein. In der Tat ließ sich auch im Katalyten nach Beendigung der Versuche in allen Fällen metallisches Nickel spurenweise nachweisen. Bringt man den Katalyten während des Versuches mit Luft in Berührung, so verliert er augenblicklich seine Wirksamkeit, gewinnt dieselbe jedoch bei weiterem Durchleiten von Knallgas in kurzer Zeit wieder. Auch diese Erscheinung läßt sich vielleicht mit der Bildung einer besonderen Oxydationsstufe erklären, jedoch läßt sich bisher noch keine nähere Begründung dieser Erscheinung geben.

Die unter den gleichen Bedingungen angestellten Versuche mit metallischem Nickel als Katalyt ergaben im allgemeinen, daß Nickel auf die Knallgasvereinigung im gleichen Maße beschleunigend wirkt, wie das Oxyd. Von Wichtigkeit für die Wirksamkeit des Nickels war besonders die Reduktionstemperatur desselben. Bei 300° aus Nickeloxyd reduziertes Nickel erwies sich als am wirksamsten, während sowohl bei höherer als auch bei tieferer Temperatur Nickel von einer geringeren Wirksamkeit gewonnen wurde. Von besonderem Einfluß scheint auch die Korngröße des angewandten Nickels zu sein; grobkörniges Nickel erwies sich z. B. als gänzlich unwirksam.

Die katalytische Wirkung des Nickeloxydes ist also:

1. abhängig von der Menge des Katalyten bzw. seiner Oberfläche;
2. abhängig von der Reaktionstemperatur;
3. unabhängig von der Durchleitungsgeschwindigkeit.

Die des metallischen Nickels:

1. abhängig von der Reduktionstemperatur;
2. abhängig von der Reinheit des zur Reduktion benutzten Wasserstoffs;
3. abhängig von der Korngröße;
4. unabhängig von der Durchleitungsgeschwindigkeit.

Die Tabelle auf Seite 36 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Versuchsresultate.

Katalyt	Reduktions-Temp.	Ofen	Knallgas übergeleitet in 1'	Maximum erreicht in	Knallgas übergeleitet bis zum Maximum	
1 g NiO	—	122°	7,5 ccm	20h 55'	9312,5 ccm	
1 g NiO	—	221°	11,6 ccm	v. 11'	127,6 ccm	
0,1 g NiO	—	222°	11,6 ccm	v. 38'	640,8 ccm	
0,1 g NiO	—	„	29,5 ccm	40'	1180,0 ccm	
0,1 g NiO	—	„	27,3 ccm	20'	546,0 ccm	
0,3 g NiO	—	„	27,8 ccm	20'	556,0 ccm	
0,1 g NiO	—	„	23,5 ccm	48'	1128,0 ccm	Katalyt langsam erwärmt.
0,1 g NiO	—	„	23,4 ccm	28'	655,2 ccm	
0,1 g Ni	150° (5h)	„	16,7 ccm	35'	584,5 ccm	
0,1 g Ni	200° (5h)	„	16,4 ccm	4'	65,6 ccm	
0,1 g Ni	300° (5h)	„	16,7 ccm	v. 40'	668,0 ccm	
0,1 g Ni	300° (5h)	„	16,7 ccm	v. 8'	133,6 ccm	Reduktion m. elektrolyt. H.
0,1 g Ni	400° (5h)	„	16,7 ccm	v. 12'	200,4 ccm	„ „ „ „
0,1 g Ni	500° (5h)	„	16,7 ccm	v. 31'	517,7 ccm	„ „ „ „
0,1 g Ni	500° (5h)	„	16,7 ccm	36'	601,2 ccm	
Kahlbaum'sches Ni	—	„	—	unwirksam	—	grobkörnig.
„ „	250° (5h)	„	—	unwirksam	—	
Ni von Prof. Meigen	—	„	—	unwirksam	—	

II. Das Ozon-Schwefligsäureanhydrid-Gleichgewicht.

1. Frühere Versuche über die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Gasreaktionen.

Im Jahre 1860 zeigte A. W. Hofmann*), daß ein elektrischer Funkenstrom schweflige Säure sehr langsam in eine braune Flüssigkeit verwandelt, welche beim Erkalten erstarrt und aus einer Verbindung von Schwefel mit wasserfreier Schwefelsäure besteht. Die Zersetzung erfolgte nach der Gleichung $3\,SO_2 = S + 2\,SO_3$. Leitet man den Funkenstrom durch ein Gemenge von Sauerstoffgas und schweflige Säure, so entsteht wasserfreie Schwefelsäure.

1865 wiederholte St. Claive Deville**) in ähnlicher Anordnung diese Versuche und fand ebenfalls eine Zersetzung der schwefligen Säure durch die Funken des Ruhmkorff'schen Apparates in Schwefel und Schwefelsäure. Er ließ durch ein mit schwefliger Säure gefülltes Eudiometerrohr mehrere Tage lang einen Strom elektrischer Funken hindurchschlagen und konnte nachweisen, daß das Gas gänzlich verschwand, während das Quecksilber, welches zum Absperren des Gasvolumens diente, in der Eudiometerröhre emporstieg, wobei sich eine beträchtliche Menge Schwefel und Schwefelsäureanhydrid abgeschieden hatte.

*) Comptes rend. 60, p. 317.

**) Ann. Chem. et Phys. 113, 129—150.

Nähere Untersuchungen über die Einwirkung des elektrischen Stromes auf ein Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff hat dann Berthelot*) angestellt. Er ließ elektrische Entladungen von starker Spannung auf ein Gemenge gleicher Volumina von trockener schwefliger Säure und Sauerstoff einwirken, wobei er Überschwefelsäureanhydrid S_2O_7 erhielt. Dieser Stoff, der nach der Gleichung $2\,SO_2 + 2\,O_2 = S_2O_7 + O$ entstanden sein sollte, ist nach Berthelots Angaben bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit, welche bei 0° zu zentimeterlangen Nadeln erstarrt.

Die Einwirkung des Lichtes auf ein Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff wurde 1907 von Coehn und Becker**) untersucht. Sie ließen eine Quecksilberbogenlampe aus Quarz auf das Gasgemisch einwirken und fanden, daß die Bildung von SO_3 schon bei gewöhnlicher Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit vor sich ging. Bei 150° wurden nach 5 Minuten 20% nach 1 Stunde und mehr 65% wasserfreie Schwefelsäure gebildet. Es wurde somit durch die Einwirkung des Lichtes ein anderes Gleichgewicht als bei der Platinkatalyse gefunden. Bei einer Sauerstoffkonzentration $SO_2 : O$ etwa 2 : 10 stieg die Ausbeute auf 73% SO_3. Die Gleichgewichtskonstante

$$k = \frac{(SO_2)^2 \cdot (O_2)}{(SO_3)^2}$$

betrug bei 9 Amp. $3{,}2 \cdot 10^{-6}$ (65% Ausbeute) und bei 6 Amp. $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ (75% Ausbeute).

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit sollten die Wirkungen dunkler elektrischer Entladungen, sowie die dabei auftretenden Reaktionen näher untersucht werden.

*) Comptes rend. **86** (1876), 20 u. 277.

) Zeitschr. für Elektrochemie **10, 545, 549 (1907).

2. Qualitative Versuche.

Die orientierenden Versuche wurden in einer Baboschen Röhre, welche durch ein Induktorium von 30 mm Funkenstrecke mit einer Primärspannung von 6 Volt und einer Primärstromstärke von 2 Ampère betrieben wurde, ausgeführt. Die schweflige Säure und der Sauerstoff wurden zu gleichen Volumteilen gemischt und in langsamem Strom durch die Röhre geleitet. Die Gase wurden aus der Röhre in eine Vorlage geleitet, in welcher sich eine Lösung von 1,2 g $BaCl_2 + 2$ aq und 25 ccm konzentrierter Salzsäure in 100 ccm Wasser befand. Bei diesen Versuchen entstand auch nach längerem Durchleiten in der Vorlage kein Niederschlag von Bariumsulfat. Es wurde daher bei weiteren Versuchen die angesäuerte Bariumchloridlösung in das Innere der Ozonröhre gebracht und diese mit der Lösung ausgespült. Dabei bildete sich ein dichter Niederschlag von Bariumsulfat. Hieraus folgt, daß sich bei diesen Versuchen schweflige Säure mit Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid vereinigt und letztere sich im Innern der Röhre in Tröpfchenform niedergeschlagen hatte.

Diese Versuche wurden nun im Dunkelzimmer wiederholt, um die Entladungen beobachten zu können. Wurde durch die Ozonröhre trockener Sauerstoff geleitet, so zeigten sich auch nach längerem Durchleiten keine Funkenentladungen. Wurde dann jedoch wieder das trockene Gasgemisch durch die Röhre geleitet, so gingen nach kurzer Zeit die dunklen Entladungen in Funkenentladungen über, eine Umwandlung, welche durch das an den Wänden der Ozonröhre niedergeschlagene Schwefelsäureanhydrid verursacht sein mußte. Es ließ sich nämlich durch Versuche nachweisen, daß die dunklen Entladungen sofort in Funkenentladungen übergingen, so-

*) Comptes rend. 86 (1876), 20 u. 277.

bald Feuchtigkeit in die Röhre gelangte, und sich infolge dessen Flüssigkeitströpfchen an der Röhrenwandung abschieden. Da die Feuchtigkeit bei diesen Versuchen, soweit irgend möglich, ferngehalten wurde (die Gase wurden durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd sorgfältig getrocknet), so konnten die Funkenentladungen, wie schon oben angedeutet, nur durch flüssiges Schwefelsäureanhydrid verursacht sein.

Bei einem Versuch, welcher bei + 5° angestellt wurde, bildete sich in der vorgelegten sauren Bariumchloridlösung ein Niederschlag von Bariumsulfat. In diesem Fall schied sich das gebildete Schwefelsäureanhydrid, welches bei 14,8° fest wird, wahrscheinlich in kleinen Kristallen an den Wandlungen der Ozonröhre ab, wobei die dunklen Entladungen nicht gestört wurden. Ein Teil des verdichteten Schwefelsäureanhydrids wurde dann durch den Gasstrom mitgerissen und erzeugte in der Vorlage den Niederschlag von Bariumsulfat. Daß dieser Niederschlag tatsächlich aus Bariumsulfat nicht aus Bariumsulfit bestand, wurde dadurch bewiesen, daß er sich auch bei längerem Kochen nicht in einem Überschuß von Salzsäure löste.

Durch weitere Versuche sollte die Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf schweflige Säure allein festgestellt werden. Es lag die Möglichkeit vor, wie auch die früher angeführten Beobachtungen von A. W. Hofmann und St. Claire Deville über die Einwirkung des elektrischen Funkenstromes auf schweflige Säure vermuten lassen, daß die schweflige Säure nach der Formel

$$3\,SO_2 = 2\,SO_3 + S$$

zerlegt wird. Zum Zweck dieser Untersuchung wurde die Ozonröhre mit gut getrockneter schwefliger Säure gefüllt und dann 1 Stunde lang den dunklen Entladungen ausgesetzt. Nach Ablauf dieser Zeit war eine

Abscheidung von Schwefel nicht zu beobachten, auch konnte durch hineingebrachte Bariumchloridlösung keine Spur von Schwefelsäureanhydrid im Innern der Ozonröhre nachgewiesen werden. Eine Wiederholung des Versuches führte zu dem gleichen Resultat: durch dunkle elektrische Entladung findet im Gegensatz zur Funkenentladung keine Zerlegung des Gases statt. Fernere Vorversuche wurden über die oxydierende Wirkung von Ozon auf schweflige Säure ausgeführt. Eine Gaspipette mit einem Fassungsvermögen von etwa $^1/_2$ Liter wurde durch längeres Hindurchleiten eines Ozonstromes mit diesem Gase gefüllt. Zu der abgeschlossenen Ozonmenge wurde dann direkt aus der Bombe ohne jegliche Trocknung schweflige Säure gepreßt. Es zeigten sich sofort dichte Nebel von Schwefelsäureanhydrid, welche langsam zu Boden sanken. Bei weiteren Versuchen wurde die schweflige Säure aus der Bombe erst durch Phosphorpentoxyd und Schwefelsäure getrocknet und dann zum Ozon in die Gaspipette geleitet. Nun zeigten sich erst nach etwa 5 Minuten die ersten Nebel, welche nach und nach stärker wurden und dann langsam zu Boden sanken. Die Gase wirkten also vollständig getrocknet bedeutend langsamer aufeinander ein als in feuchtem Zustande.

3. Quantitative Versuche.

Die nähere Untersuchung der durch Vorversuche gefundenen Tatsachen wurde in dem folgenden Apparat vorgenommen.

Für den größeren Teil der Versuche diente als Reaktionsgefäß eine Ozonröhre aus Glas nach Jannasch*), an welcher jedoch für die vorliegenden Untersuchungen einige Änderungen vorgenommen wurden. Um den

*) Journal für prakt. Chem. **73**, 499. (1906).

Apparat handlicher zu gestalten, wurde derselbe nur aus 2 Röhren (der Apparat von Jannasch enthält deren 4), welche durch eine Kapillare verbunden waren, angefertigt. Das Ein- und Ableitungsrohr E und A (siehe Fig. 6) des Apparates bestanden ebenfalls aus Kapillaren, um den schädlichen Raum möglichst klein zu gestalten. An die Ozonröhre war ferner noch der Glastrichter T angebracht, um Lösungen bequem in das Innere der Röhre hineinbringen zu können. Die Röhre, deren Volumen durch Auswägen auf 181,4 ccm festgestellt wurde, war innen und außen von verdünnter Schwefelsäure umgeben, in welche der Sekundärstrom des Induktoriums durch die Drähte D und S geleitet wurde. Auf einem paraffinierten Holzblock war der ganze Apparat gut isoliert aufgestellt.

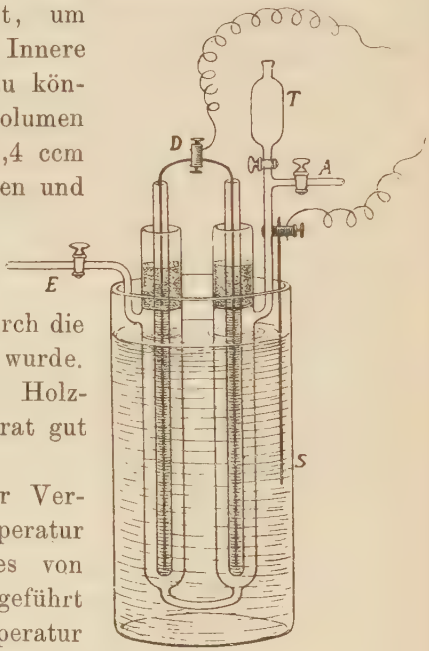

Fig. 6.

Der größte Teil der Versuche mußte bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunktes von Schwefelsäureanhydrid ausgeführt werden. Um diese Temperatur konstant erhalten zu können, wurde durch das äußere Gefäß mit Schwefelsäure eine Glasspirale geführt, durch welche Wasserdampf geleitet wurde. Um Temperaturkonstanz zu erreichen, wurde die verdünnte Schwefelsäure in dem Gefäße durch einen dünnen Spiralrührer, welcher durch eine Turbin gedreht wurde, oder bei anderen Versuchen durch eingeleitete Luft in lebhafter Bewegung gehalten. Mit Hilfe dieser Anordnung konnte die Temperatur, welche auf einem $^1/_{10}$ Grad-Thermo-

meter abgelesen wurde, bequem innerhalb geringer Schwankungen konstant gehalten werden.

Die Füllung des Apparates geschah auf folgende Weise. Mit einer gut wirkenden Wasserstrahlpumpe wurde die Ozonröhre stark evakuiert und darauf mit dem betreffenden Gas oder Gasgemisch gefüllt. In der gleichen Weise wurde sie dann noch 2 mal evakuiert und gefüllt, um sicher zu sein, daß auch die letzten Luftteilchen daraus entfernt wurden. Da die Saugpumpe etwa einen Druck von 15 mm Quecksilber erzeugte, sind die Spuren von Luft, welche bei dieser Art der Füllung zurückblieben, auf den geringen Betrag von etwa 0,01% herabgedrückt.

4. Ozonbestimmung.

Als erste Bestimmung wurde zur Kontrolle der Apparatur und der Methode mit dem Apparat eine Gleichgewichtsbestimmung zwischen Sauerstoff und Ozon bei einer Reaktionstemperatur von 55° vorgenommen. Nachdem die Ozonröhre mit Sauerstoff gefüllt war, wurde sie auf 55° erhitzt und der Überschuß an Sauerstoff nach einiger Zeit abgelassen. Hierauf wurde 20 Minuten lang, in welcher Zeit sich das Gleichgewicht, wie Vorversuche ergaben, einstellte, ozonisiert. Alsdann wurde 10%ige Jodlösung durch den Trichter in die Röhre gebracht, worauf das freigemachte Jod nach dem Herausspülen aus der Ozonröhre mit $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert wurde. In der folgenden Tabelle, n welcher die Resultate dieser Versuche zusammengestellt sind, ist p der Luftdruck in mm Quecksilber, t die Reaktionstemperatur in ° C. Zur Berechnung wurde das Mittel aus diesen 3 Bestimmungen benutzt.

	p	t	ccm $^1/_{10}$ n-$Na_2S_2O_3$	Mittel
1.	738,6	55°	2,15	
2.	737,1	55°	2,20	2,18
3.	737,5	55°	2,19	

5. Berechnung der Volumprocente.

2,18 ccm $^1/_{10}$ n-$Na_2S_2O_3$ ~ $2{,}18 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{10}$ Milli Mol. O_3

$= \mathbf{0{,}109}$ **M. M. Ozon**

22,4 ccm enthalten 1 Milli Mol. bei 0° und 760 mm

22,4 „ „ $\frac{738}{760} \cdot \frac{273}{328}$ Milli Mol. bei 55° u. 738 mm

181,4 „ „ $\frac{738 \cdot 273 \cdot 181{,}4}{760 \cdot 328 \cdot 22{,}4}$ Milli Mol. bei 55° u. 738 mm

$= 6{,}54$ Milli Mol. Gas

0,0360 Milli Mol. nehmen 1 ccm bei 55° ein
0,109 „ „ „ 3,03 „ „ „ „

In 181,4 ccm sind 3,03 ccm O_3
„ 100 „ „ 1,67 „ „

Die Ozonbestimmung ergab einen Ozongehalt von

1,67 Vol % Ozon.

6. Berechnung des Ozongleichgewichtes.

Die Thermodynamik liefert für Gase die auf den Zustand des chemischen Gleichgewichtes bezügliche Bedingung

$$\frac{p_a^{\gamma_a} \cdot p_b^{\gamma_b}}{p_\alpha^{\gamma_a} \; p_\beta^{\gamma_\beta}} = K \quad (1),$$

$$\text{wobei } \frac{\delta K}{\delta P} = O, \; \frac{\delta K}{\delta T} = f(T); \; (2);$$

hierbei bedeuten: $p_a \, p_b$ . . . die Drucke (Partialdrucke), welche die einzelnen bei der Reaktion entstandenen Gasarten ausübten; $p_\alpha, \; p_\beta$ . . . die Drucke, welche die bei

der Reaktion verschwindenden Gasarten ausüben. Unter γ_a, γ_b . . . resp. γ_α γ_β . . sind die Umsatzzahlen der einzelnen Gasarten gemäß der Reaktionsgleichung zu verstehen. Dieselben sind stets echte Brüche. P ist der Gesamtdruck, unter dem das Gasgemisch steht, T die Temperatur. — In einem bestimmten Volumen und bei einer bestimmten Temperatur verhalten sich die Partialdrucke wie die Anzahl Mole der einzelnen Gasarten. Da nun K nach (2) vom Gesamtdruck unabhängig ist, so kann man denselben isotherm so verändert denken, daß die Partialdrucke sämtlich gleich den Molekülzahlen werden. Bezeichnet man letztere mit m_a, m_b . . . resp. m_α, m_β . . . so geht (1) über in

$$\frac{m_a^{\gamma_a} \cdot m_b^{\gamma_b} \ldots}{m_\alpha^{\gamma_\alpha} \cdot m_\beta^{\gamma_\beta} \ldots} = K \quad (3).$$

Im vorliegenden Fall lautet die Reaktionsgleichung:

$$\frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons \frac{1}{3} O_3.$$

Es ist in unserem Beispiel:

$m_a = 0{,}109$ [Milli Mol. O_3]
$m_\alpha = 6{,}54 - 0{,}109 = 6{,}43$ [Milli Mol. O_2]

Folglich $$\frac{(0{,}109)^{1/3}}{(6{,}43)^{1/2}} = K$$

$$K = 0{,}188$$

7. Bestimmung der Reaktionsgleichung zwischen Ozon und Schwefligsäureanhydrid.

Um das Gleichgewicht zwischen Ozon und schwefliger Säure zu bestimmen, mußte zunächst experimentell bestimmt werden, nach welcher Gleichung die beiden

Gase aufeinander einwirken. Es sind zwischen Ozon und schwefliger Säure folgende Reaktionsgleichungen möglich:

1. $SO_2 + O_3 = SO_3 + O_2$
2. $3\ SO_2 + O_3 = 3\ SO_3$.

Zu diesen Untersuchungen mußten einige Veränderungen an der Apparatur vorgenommen werden. Vermittels eines Glasschliffes wurde eine 568 3 ccm fassende Gaspipette, welche durch 2 Hähne abgeschlossen werden konnte, an das Ableitungsrohr A des Ozonapparates angeschlossen. Der äußere Schliff T diente zugleich als Trichter, um Flüssigkeiten bequem in die Gaspipette hineinbringen zu können. Um die Gase in der Pipette leicht und gründlich mischen zu können, wurden mehrere Deckgläschen, (wie sie bei der Mikroskopie verwandt werden) in die Pipette gebracht. Die Gaspipette befand sich während der Versuche, welche bei höherer Temperatur ausgeführt wurden, in einem hohen Cylinder mit Wasser, welches in der gleichen Weise, wie schon früher auf Seite 42 beschrieben, auf einer bestimmten Temperatur konstant gehalten wurde.

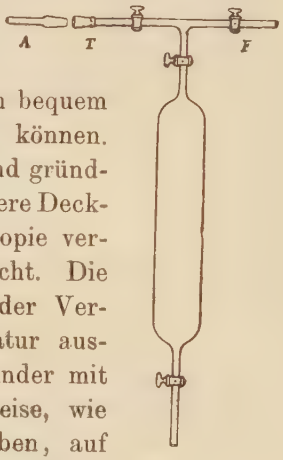

Fig. 7.

8. Ausführung der Versuche.

Das Ozon, welches im Ozonapparat bei einem konstanten Sauerstoffstrom von 50 Blasen pro Minute dargestellt war, wurde 2 Stunden lang durch die Gaspipette geleitet, um auf diese Weise die Luft gänzlich zu verdrängen. Alsdann wurden die Hähne der Pipette geschlossen, und der Ozonstrom wurde abgestellt. Zu dem abgeschlossenen Volumen Ozon konnte dann aus

einem Lungeschen Nitrometer ein gemessenes Volumen schweflige Säure gedrückt werden. Die beiden Gase wurden darauf mit Hilfe der Glassplitter gut durchgemischt und konnten dann eine bestimmte Zeit aufeinander einwirken. Nach Ablauf dieser Zeit wurde 10prozentige Jodkaliumlösung oder, wenn die schweflige Säure im Überschuß vorhanden war, $^1/_{10}$ n-Jodlösung in die Pipette hineingebracht. Das freigemachte resp. überschüssige Jod wurde dann mit $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfat-Lösung zurücktitriert. Die Ozonmenge in der Gaspipette wurde in der gleichen Art, wie schon früher beschrieben, durch einige Vorversuche bestimmt und ergab folgende Resultate:

p	t	verbrauchte $Na_2S_2O_3$	
742,5	15,44	14,91	
740,1	16,30	15,40	Mittel 15,04;
746,7	15,90	14,80	

aus diesen Zahlen ließen sich die Volumenprozente Ozon zu 2,99 Vol. % berechnen.

Zu dieser Ozonmenge wurden aus dem Nitrometer bei den ersten Versuchen 15 ccm, bei späteren 60 ccm schweflige Säure hinzugedrückt. Die schweflige Säure der Bombe wurde durch quantitative Bestimmung zu 98,08% bestimmt, so daß 1 ccm SO_2 0,858 ccm Jodlösung entsprach.

9. Versuche mit 15 ccm SO_2 (Überschuß an Ozon).

	Versuchsdauer	t	p	verbrauchte $Na_2S_2O_3$	
1.	1 Min.	15,6	745,9	2,55 ccm	Reaktion nicht beendigt
2.	5 „	15,1	744,7	6,70 „	
3.	20 „	13,8	741,7	9,27 „	Reaktion beendigt
4.	20 „	14,9	740,3	9,65 „	
5.	20 „	16,2	742,0	9,35 „	
6.	20 „	14,5	742,4	9,46 „	
7.	2 Std.	16,6	741,9	9,29 „	

Die Versuche verliefen, wie vorstehende Tabelle zeigt, in 20 Minuten vollständig.

Während dieser Versuche wurde auch die Einwirkung des Lichtes auf den Verlauf der Reaktion festgestellt. Die Versuche 1—5 und 7 wurden am Licht, zum Teil im Sonnenlicht (5), zum Teil im diffusen Tageslicht (3 u. 4), Versuch 6 wurde im Dunkelzimmer ausgeführt. Wie die Resultate zeigen, hat das Licht keine beschleunigende Wirkung auf die Reaktion ausgeübt. Aus den Versuchen läßt sich über die Reaktionsgleichung folgendes entnehmen:

Durch das Ozon wurden im Mittel 15,05 ccm Jod freigemacht; durch 15 ccm SO_2, die hineingedrückt wurden, wären 12,87 ccm Jodlösung entfärbt worden. Hätten Ozon und schweflige Säure gar nicht aufeinander gewirkt, so hätten 2,18 ccm Natriumthiosulfatlösung zum Zurücktitrieren verbraucht werden müssen. Hätten die beiden Gase nach Gleichung 1. $S O_2 + O_3 = S O_3 + O_2$ aufeinander gewirkt, so hätten ebenfalls 2,18 ccm Natriumthiosulfat zum Zurücktitrieren genügen müssen.

Nach der Reaktionsgleichung 2. $3 S O_2 + O_3 = 3 S O_3$ hätte der dritte Teil von 12,87 also die Ozonmenge, welche 4,29 ccm Jodlösung entspricht, genügen müssen, um sämtliche schweflige Säure zu oxydieren. Es hätten also zum Zurücktitrieren 10,86 ccm Natriumthiosulfat verbraucht werden müssen. Die Versuche ergaben im Mittel einen Verbrauch von 9,40 ccm Natriumthiosulfat, beweisen also mit hinreichender Genauigkeit, daß Ozon auf schweflige Säure nach der Gleichung

$$3 S O_2 + O_3 = 3 S O_3$$

einwirkt, so daß ein Molekül Ozon fähig ist, 3 Moleküle schweflige Säure zu Schwefelsäureanhydrid zu oxydieren.

Zusammenstellung der Resultate:

berechnet			gefunden
keine Reaktion	Reaktion nach Gl. 1)	Reakt. n Gl. 2)	
2,18 ccm	2,18 cm	10,86	9,40

10. Versuche mit 60 ccm SO_2 (Überschuß an SO_2).

Versuchsdauer	t	p	verbrauchte $^1/_{10}$ Jodlsg.
1. 25 Min.	14,5	741,8	11,77
2. 2 Stunden	17,2	741,6	11,08
3. 4 „	14,6	740,8	9,43
4. 5 „	15,6	742,8	9,15

Wäre in diesem Falle die Reaktion nach der Gleichung $SO_2 + O_3 = SO_3 + O_2$ verlaufen, so hätten durch die vorhandene Ozonmenge 17,48 ccm schweflige Säure oxydiert werden müssen, es wären also in der Gaspipette 42,52 ccm schweflige Säure übrig geblieben, welche 36,49 ccm Jodlösung reduziert hätten. Nach der zweiten Gleichung: $3\ SO_2 + O_3 = 3\ SO_3$ konnten $3 \times 17{,}48$ also 52,44 ccm SO_2 oxydiert werden, es blieben also noch 7,56 ccm schweflige Säure in der Gaspipette zurück. Diese Menge schweflige Säure hätte 6,48 ccm Jodlösung reduziert, so daß von 20 ccm Jodlösung, welche in die Pipette hineingebracht werden, 6,48 ccm hätten verbraucht werden müssen. Die Versuche, durch welche dies Resultat annähernd erreicht wurde, beweisen somit ebenfalls, daß die Einwirkung von Ozon auf schweflige Säure wahrscheinlich nach der Gleichung $3\ SO_2 + O_3 = 3\ SO_3$ vor sich geht.

Die Einwirkung der beiden Gase war, wie die obenstehende Tabelle zeigt, nach 5 Stunden noch nicht vollständig beendet. Bei einem Überschuß an SO_2 geht die Reaktion also äußerst langsam vor sich und wäre wohl erst in einem größeren Zeitraum vollständig verlaufen.

Zusammenstellung der Resultate:

berechnet			gefunden
keine Reaktion	Reakt. n. Gl. 1)	Reakt. n. Gl. 2)	
36,49 ccm Jodlsg.	36,49 ccm Jodlsg.	6,48 ccm Jodlsg.	9,15 ccm Jodlg.

Wie vorauszusehen war, stellt sich bei gewöhnlicher Temperatur ein Gleichgewicht nicht ein, da man es mit einem zweiphasigen System zu tun hat. Das gebildete Schwefelsäureanhydrid scheidet sich in Form von Nebel ab und fällt zu Boden, so daß immer wieder neue Mengen von Ozon und schwefliger Säure aufeinander einwirken können, bis die Reaktion vollständig beendet ist.

11. Bestimmung des Gleichgewichtes zwischen Ozon und Schwefligsäureanhydrid.

Um das Gleichgewicht zwischen Ozon und schwefliger Säure bestimmen zu können, wurden die Gase bei 55°, also einer Temperatur, die über dem Siedepunkt des Schwefelsäureanhydrids (46°) liegt, vereinigt. Zunächst wurde bei Zimmertemperatur die Pipette mit Ozon gefüllt, indem der Ozonstrom wieder 2 Stunden bei einer Geschwindigkeit von 50 Blasen Sauerstoff in der Minute durch die Pipette geleitet wurde. Die Hähne der Pipette wurden dann geschlossen, dieselbe vom Ozonapparat gelöst und in den Zylinder mit Wasser von 55° gebracht, welche Temperatur konstant gehalten wurde, wie schon früher angedeutet wurde. Es wurde angenommen, daß das Ozon im Verlauf einer halben Stunde die Temperatur von 55° angenommen hatte. Nach Ablauf dieser Zeit wurde der Überschuss an Ozon durch Öffnen eines Hahnes abgelassen. Die nun vorhandene Ozonmenge wurde auf die bekannte Weise bestimmt und ergab die folgenden Werte:

p	t	ccm $Na_2S_2O_3$	
736,2	55°	15,20	Mittel 15,25.
736,4	„	15,40	
735,9	„	15,15	

Hieraus berechnet sich der Ozongehalt zu 0,763 Milli Mol. = 3,74 Vol. % Ozon.

Zu dieser Ozonmenge, welche sich bei 55° in der Pipette befand, wurden aus dem Nitrometer 15 ccm, bei späteren Versuchen 60 ccm schweflige Säure hineingedrückt. Das Gasgemisch blieb dann eine bestimmte Zeit auf der Temperatur von 55° und wurde von Zeit zu Zeit mit Hilfe der Glassplitter gut durchgeschüttelt. Darauf wurde 10%ige Jodkaliumlösung resp. 40 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung in die Pipette gebracht und das freigemachte, bzw. nicht reduzierte Jod mit $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

Versuche mit 15 ccm SO_2:

	Versuchsdauer	t	p	verbrauchte $Na_2S_2O_3$	
1.	15 Min.	19,1	739,4	5,24	
2.	30 „	18,2	735,3	6,50	
3.	2 Std.	17,7	740,6	6,10	Mittel 6,40.
4.	2 „	14,8	739,7	6,61	

Berechnung des Gleichgewichtes:

Vor der Reaktion:

19,6 Milli-Mol. O_2
0,763 „ „ O_3
15 ccm SO_2

$$1 \text{ ccm } SO_2 = 0{,}858 \frac{n}{10} J$$

$$\frac{1}{10} J = \frac{1}{20} \text{ Milli-Mol. } SO_2$$

$$15 \cdot 0{,}858 \cdot J = \frac{15 \cdot 0{,}858}{20} = 0{,}644 \text{ Milli-Mol. } SO_2.$$

Vor der Reaktion also:

19,6 Milli-Mol. O_2
0,763 „ „ O_3
0,644 „ „ SO_2.

Nach der Reaktion:

Ozon — schweflige Säure = Thiosulfat

$O_3 - SO_2 = 6{,}4 \cdot \frac{1}{10}$ Milli-Äquivalente.

Es sind 2 Fälle zu unterscheiden:

1. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung
$O_3 + 3\,SO_2 = 3\,SO_3$
2. $O_3 + SO_2 = SO_3 + O_2$.

Fall 1: Die Anzahl Milli-Mol. Ozon, die zur Oxydation von SO_2 verbraucht worden sind, nennen wir a.

Dann sind im Gleichgewichtszustand noch vorhanden:

$0{,}763 - a$ Milli-Mol. O_3
$0{,}644 - 3\,a$ „ „ SO_2.

Nun entspricht:

1 Milli-Mol. $O_3 = 20 \cdot \frac{1}{10}$ Milli-Äquivalent

1 „ „ $SO_2 = 20 \cdot \frac{1}{10}$ „ „

Folglich: $[(0{,}763 - a) - (0{,}644 - 3\,a)] \cdot 20 \doteq 6{,}4$

$0{,}119 + 2\,a = 0{,}32$

$a = 0{,}10$,

demnach sind $3\,a = 0{,}30$ Milli-Mol. SO_3 entstanden.

Nach der Reaktion sind also vorhanden:

19,6 Milli-Mol. O_2
0,66 „ „ O_3
0,34 „ „ SO_2
0,30 „ „ SO_3.

Es ist also bei 55° etwa nur die Hälfte der hineingedrückten Säure oxydiert worden.

Fall 2: Für das zurücktitrierte Jod gilt nun die Gleichung:

$$[(0{,}763 - a) - (0{,}644 - a)] \cdot 20 = 6{,}4;$$

a fällt also heraus und ist nicht bestimmbar. Die obige Gleichung müßte dann eine Identität sein:

$$0{,}119 = 0{,}32.$$

Da dies nicht der Fall ist, kann auch die Reaktion nicht nach Fall 2 verlaufen. Wenn also Fall 1 die einzige Reaktionsmöglichkeit außer Fall 2 ist, so verläuft die Oxydation nach der Formel:

$$O_3 + 3\,SO_2 = 3\,SO_3.$$

Für den Gleichgewichtszustand ist das Vorhandensein von O_2 völlig belanglos, da seine Menge in die Gleichung (3) nicht eingeht.

Für den vorliegenden Fall

$$\frac{1}{3}\,O_3 + SO_2 = SO_3$$

ist

$$m_a = 0{,}30$$
$$m_\alpha = 0{,}66$$
$$m_\beta = 0{,}34$$

$$K = \frac{0{,}30}{\sqrt[3]{0{,}66 \cdot 0{,}34}};\quad \mathbf{K = 1{,}013.}$$

12. Versuche mit 60 ccm schwefliger Säure.

Die Versuche wurden in genau der gleichen Weise wie die vorhergehenden ausgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurden in diesem Fall 40 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung in die Gaspipette gebracht, da sich die schweflige

Säure im Überschuß befand. Die Versuche ergaben die folgenden Resultate:

	Versuchsdauer	t	p	verbrauchte Jodlsg.	
1.	2 Std.	17,1	740,4	27,55	Mittel 26,24.
2.	2 „	17,0	738,0	23,57	
3.	3 „	18,2	736,3	27,60	

Berechnung der Gleichgewichtskonstante.

$$1 \text{ ccm } SO_2 = 0{,}858 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ Jodlsg.}$$

$$60 \cdot 0{,}858 \text{ J} = \frac{60 \cdot 0{,}858}{20} \text{ Milli-Mol. } SO_2$$

$$= 2{,}574 \quad „ \quad „ \quad „$$

Vor der Reaktion:

$$0{,}763 \text{ Milli-Mol. } O_3$$
$$2{,}574 \quad „ \quad „ \quad SO_2$$
$$SO_2 - O_3 = J$$

$$= 26{,}2 \cdot \frac{1}{10} \text{ Milli-Äquivalent}$$

a Milli-Mol. O_3 verbraucht, also noch vorhanden:

$$(0{,}763 - a) \text{ Milli-Mol.} = 20\,(0{,}763 - a)\,\frac{1}{10} \text{ Milli-Äquiv.}$$

Reaktionsgleichung: $O_3 + 3\,SO_2 = 3\,SO_3$

Folglich 3 a SO_3 oxydiert und 3 a Milli-Mol. SO_3 entstanden.

Noch vorhandenes SO_2: $(2{,}574 - 3\,a) \cdot 20 \cdot \frac{1}{10}$ Milli-Äqu.

$$[2{,}574 - 3\,a) - (0{,}763 - a)] \cdot 20 = 26{,}2$$
$$1{,}811 - 2\,a = 1{,}31$$
$$2\,a = 0{,}501$$
$$a = 0{,}25$$

Nach der Reaktion:

$$m_\alpha = 0{,}513\ O_3$$
$$m_\beta = 1{,}824\ SO_2$$
$$m_a = 0{,}75\ SO_3$$
$$K = \frac{0{,}75}{\sqrt[3]{0{,}513 \cdot 1{,}824}}$$
$$\mathbf{K = 0{,}514}$$

13. Versuch einer gewichtsanalytischen Bestimmung des gebildeten Schwefelsäureanhydrids.

Um die vorhergehenden Versuche, welche auf maßanalytischem Wege ausgeführt wurden, einer Kontrolle zu unterziehen, sollte das gebildete Schwefelsäureanhydrid auch auf gewichtsanalytischem Wege als Bariumsulfat bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde nach Beendigung der Reaktion verdünnte Salzsäure in die Pipette gebracht und mit dieser das gebildete Schwefelsäureanhydrid herausgespült. In dieser Lösung wurde darauf das Schwefelsäureanhydrid als Bariumsulfat gefällt und bestimmt. Die Versuche, welche unter sich gut übereinstimmten, es wurden 0,1217 und 0,1270 g Bariumsulfat gefunden, ergaben jedoch viel zu hohe Werte.

Von 0,0402 g schwefliger Säure wurden bei den Versuchen 0,0348 g als Bariumsulfat bestimmt, es war also fast sämtliche schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert worden. Es ist dies falsche Resultat dadurch zu erklären, daß die Ozonmenge, welche im Gleichgewichtszustande unverwandelt zurückgeblieben war, nach Zutritt der verdünnten Salzsäure sofort weiter oxydierend einwirkte, wie ja auch festgestellt ist, daß Sauerstoff auf eine wässerige Lösung von schwefliger Säure oxydierend wirkt, während Sauerstoff und schweflige Säure im trocknen Zustande keine oder wenigstens eine sehr ge-

ringe Wirkung aufeinander ausüben. Es war also bei diesen Bestimmungen die Oxydation zu weit gegangen, wodurch sich diese Bestimmungen als unbrauchbar herausstellten.

14. Vergleich zwischen der Einwirkung von Ozon auf schweflige Säure und der Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von Sauerstoff und Schwefligsäureanhydrid.

Die folgenden Versuche wurden wieder in der Ozonröhre selbst ausgeführt. Diese wurde bei Zimmertemperatur mit Sauerstoff gefüllt. Dann wurde der ganze Ozonapparat wieder auf 55° gebracht, welche Temperatur während des ganzen Versuches konstant gehalten wurde. Nach einer halben Stunde wurde hierauf der Überschuß an Sauerstoff abgelassen und nun 20 Minuten lang ozonisiert. Der Ozongehalt in der Röhre entsprach dann, wie durch frühere Bestimmungen festgestellt wurde, 2,18 ccm $^1/_{10}$ n-$Na_2S_2O_3$. Zu dieser Ozonmenge wurden dann 20 ccm schweflige Säure gepreßt, von jeder Seite des Apparates je 10 ccm, und das Gasgemisch wurde schnell durchgeschüttelt. Nachdem die Gase 2 Stunden lang bei 55° aufeinander eingewirkt hatten, wurden 20 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung in den Apparat gebracht und der Überschuß wieder mit $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfat zurücktitriert.

	Versuchsdauer	t	p	ccm $\frac{n}{10}$ Jodlsg.	
1.	2 Std.	24,4	733,6	12,75	
2.	„	19,1	737,3	12,90	Mittel 12,82.
3.	„	20,3	735,2	12,81	

Berechnung der Gleichgewichtskonstante.

1 ccm SO_2 = 0,858 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlsg.

$$20 \cdot 0{,}858\ \text{J} = \frac{20 \cdot 0{,}858}{20}\ \text{Milli-Mol. } SO_2$$

$$= 0{,}858 \quad \text{„ „ „}$$

Vor der Reaktion:

$$0{,}109\ \text{Milli-Mol. } O_3$$

$$0{,}858 \quad \text{„ „ } SO_2$$

$$[(0{,}858 - 3\,a) - (0{,}109 - a)]\ 20 = 12{,}85$$

$$0{,}749 - 2\,a = 0{,}643$$

$$2\,a = 0{,}106$$

$$a = 0{,}053.$$

Nach der Reaktion:

$$m_\alpha = 0{,}056\ O_3$$

$$m_\beta = 0{,}699\ SO_2$$

$$m_a = 0{,}159\ SO_2$$

$$K = \frac{0{,}159}{\sqrt[3]{0{,}056 \cdot 0{,}699}};\ \mathbf{K = 0{,}595.}$$

In einer zweiten Versuchsreihe sollte die Einwirkung des Ozons in statu nascendi auf schweflige Säure untersucht werden. Die Versuche wurden, um sie mit den vorhergehenden vergleichen zu können, in fast der gleichen Weise vorgenommen. Zunächst wurde die Röhre wieder bei Zimmertemperatur mit Sauerstoff gefüllt, dann $^1/_2$ Stunde lang auf 55° erhitzt und der Überschuß aus der Röhre abgelassen. Es wurden bei diesen Versuchen nun direkt zum Sauerstoff 20 ccm schweflige Säure gebracht, die beiden Gase gut durchgemischt, und erst dann wurde $^1/_2$ Stunde lang ozonisiert. Dann wurden wieder 20 ccm Jodlösung in den Apparat gebracht, worauf der Überschuß zurücktitriert wurde. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

	t	p	ccm $\frac{n}{10}$ Jodlsg. verbraucht	
1.	19,0	737,3	15,98	
2.	19,4	737,6	15,11	Mittel 15,46.
3.	19,6	738,2	15,28	

Eine Gleichgewichtskonstante ist in diesem Falle nicht zu berechnen, da die gebildete Ozonmenge unbekannt ist. Die gefundenen Zahlen zeigen jedoch, daß in diesem Falle eine größere Menge schweflige Säure unverändert zurückblieb als in der vorhergehenden Versuchsreihe.

15. Zusammenfassung der Resultate.

Das chemische Gleichgewicht, welches sich in einem Gasgemisch aus schwefliger Säure und Sauerstoff unter der Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen einstellt, wurde experimentell untersucht. Da hierbei aus dem Sauerstoff Ozon gebildet wird, und andererseits das Ozon auf die schweflige Säure unter Bildung von SO_3 einwirkt, liegen im Gleichgewichtszustande die Gase SO_2, O_2, O_3 und SO_3 vor. Die Mengenverhältnisse dieser Stoffe, deren experimentelle Bestimmung wegen erheblicher Schwierigkeiten nur bis zu einem gewissen Genauigkeitsgrade ausgeführt werden konnte, ergaben, daß die Einwirkung der dunklen elektrischen Entladungen ein anderes Gleichgewicht herbeiführt, als solches ohne Entladungen durch Zusammenbringen entsprechender Mengen von Ozon und schwefliger Säure entsteht.

Da von vornherein die Einwirkung von Ozon auf schweflige Säure in zweierlei Weise möglich ist, nämlich gemäß der Gleichung: $SO_2 + O_3 = SO_3 + O_2$ oder aber nach der Gleichung: $3\,SO_2 + O_3 = 3\,SO_3$, mußte festgestellt werden, nach welcher Reaktionsgleichung die Reaktion verläuft. Die Versuche ergaben,

daß die Reaktion nur im Sinne der zweiten Gleichung verläuft. Wendet man an Stelle der dunklen elektrischen Entladungen einen Hochspannungsbogen an, so tritt eine andere Reaktion ein; es zerfällt ein Teil der schwefligen Säure unter Schwefelabscheidung und gleichzeitiger Oxydation eines anderen Teiles zu Schwefelsäureanhydrid.

Läßt man Ozon auf flüssige schweflige Säure einwirken, so sind wohl wegen des langsamen Reaktionsverlaufes keine merklichen Mengen von Reaktionsprodukten nachweisbar.

Wenn nun die angeführten Versuche nicht das gesteckte Ziel, die genaue Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten ergeben haben, so ist der Grund vor allem in den erheblichen experimentellen Schwierigkeiten, besonders in der quantitativen Bestimmung der schwefligen Säure neben Ozon, welche sich in ihren Wirkungen aufheben, zu suchen.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium (philosophische Abteilung) der Universität Freiburg i. Br. im Wintersemester 1907/08 begonnen und im Sommersemester 1909 beendet.

Herrn Prof. Dr. E. H. Riesenfeld sei an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die mir bei der Ausführung derselben zuteil gewordene Unterstützung herzlichst gedankt.

Gleichfalls sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. L. Gattermann für das mir stets bezeugte Wohlwollen aufrichtig zu danken.